

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-002998

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C30B 29/22  
C30B 23/08  
G02F 1/03  
H01B 3/00  
// C30B 29/30

(21)Application number : 06-156737

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 15.06.1994

(72)Inventor : TANAKA MOTOYUKI

IMAI TAKAHIRO

FUJIMORI NAOHARU

## (54) THIN LAYER OF OXIDE DIELECTRIC SUBSTANCE AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin layer of oxide dielectric substance of high crystallinity and orientation by forming an intermediate layer of a metal compound having orienting properties on a single crystal base plate and further forming a thin layer of oxide dielectric substance on the intermediate layer.

CONSTITUTION: As a single crystal base plate, are cited that of silicon, sapphire, crystallized quartz, magnesium oxide, strontium titanate and the like and silicon is particularly preferred because of its inexpensiveness. The metal compound for forming the intermediate layer is, a single layer selected from among aluminum nitride, magnesia, alumina, zirconia, yttria, strontium titanate, spinel, yttria- stabilized zirconia or a multilayer laminate therefrom. The thickness of each monolayer is more than 3nm. The oxide dielectric substance is, for example, lithium niobate, lithium borate, zinc oxide or the like and almost all of the oxide dielectric substances can be formed into a thin layer. The thin layer is formed by a known technique such as the sol-gel process or gas-phase synthesis.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-2998

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/22		9261-4G		
23/08	Z			
G 02 F 1/03				
H 01 B 3/00	F			
// C 30 B 29/30	A	9261-4G		

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-156737

(22)出願日 平成6年(1994)6月15日

(71)出願人 000002130  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
(72)発明者 田中 素之  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内  
(72)発明者 今井 貴浩  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内  
(72)発明者 藤森 直治  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内  
(74)代理人 弁理士 山本 正緒

(54)【発明の名称】 酸化物誘電体薄膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 安価な単結晶基板を使用し、その単結晶基板  
上に設けた結晶性及び配向性の良好な酸化物誘電体薄膜  
を提供する。

【構成】 単結晶基板と酸化物誘電体薄膜との間に、A  
1N、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の金属化合物の中間層を形成  
することにより、ケイ素のような安価な単結晶基板を使  
用し、この単結晶基板に設けた中間層の上に結晶性及び  
配向性に優れた酸化物誘電体薄膜を形成する。中間層及  
び／又は酸化物誘電体薄膜の形成方法としてソルゲル法  
を採用すれば、酸化物誘電体薄膜を一層安価に製造でき  
る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 配向性を有する金属化合物の中間層を備えた単結晶基板の該中間層上に形成された配向性を有する酸化物誘電体薄膜。

【請求項2】 中間層が、窒化アルミニウム、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、イットリア、チタン酸ストロンチウム、スピネル、イットリア安定化ジルコニアのうちの1種からなる単層か、又はこれらの単層を複数積層した複数層からなることを特徴とする、請求項1に記載の酸化物誘電体薄膜。

【請求項3】 中間層を構成する各単層の厚さが3nm以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の酸化物誘電体薄膜。

【請求項4】 単結晶基板がケイ素からなることを特徴とする、請求項1に記載の酸化物誘電体薄膜。

【請求項5】 酸化物誘電体薄膜が単結晶であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化物誘電体薄膜。

【請求項6】 単結晶基板上に配向性を有する金属化合物の中間層を形成した後、その中間層上に酸化物誘電体薄膜を形成することを特徴とする酸化物誘電体薄膜の製造方法。

【請求項7】 中間層及び/又は酸化物誘電体薄膜をソルゲル法により形成することを特徴とする、請求項6に記載の酸化物誘電体薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光導波路、光スイッチ、変調素子、光偏向素子、高周波フィルター、振動子等に用いる配向性に優れた酸化物誘電体薄膜、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 誘電体材料は多くの電子デバイスに用いられているが、特に強誘電体材料は圧電性、焦電性、電気光学効果等の諸特性を有しているため、不揮発メモリ、キャッシュ、光導波路、光スイッチ、変調素子、光偏光素子、高周波フィルター、振動子等への応用が期待され、数多くの研究がなされている。

【0003】 特に、小型化及び高集積化が進んでいる電子デバイスに応用するためには、誘電体材料の薄膜化が必要不可欠である。更に、誘電体材料が有する諸特性を効率良く発現させるためには、薄膜化した誘電体材料の結晶軸が一軸方向に強く配向しているか、全ての結晶軸の方向が揃っていることが望まれる。

【0004】 このような事情から、サファイア等の単結晶基板の表面に配向性を有する酸化物誘電体薄膜を形成することが試みられている。例えば、特開平5-281500号公報には、ソルゲル法により、 $\text{Li}_2\text{O}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  及び  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_5$  を原料として酸化物誘電体物質の前駆体溶液を調整し、これをサファイア単結晶基板上に塗布した後、酸素雰囲気中で加熱焼結する

2

ことにより、基板上に配向性を有するニオブ酸リチウム薄膜を形成する方法が記載されている。

【0005】 一方、単結晶基板上に配向性の良好な金属化合物膜を形成することも試みられている。例えば、*Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) p. 2294には、0.005mTorrの酸素雰囲気中でケイ素基板を400°C以上に加熱し、MgターゲットをXeClエキシマレーザーの照射により蒸発させて、基板上に配向性の酸化マグネシウムを成膜したことが報告されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来から、ソルゲル法を用いて酸化物誘電体薄膜を形成する場合には、単結晶基板を用い、その単結晶基板の結晶構造が酸化物誘電体薄膜の結晶軸の配向性に影響する条件を選ぶことにより、酸化物誘電体薄膜の結晶軸の配向性を実現している。

【0007】 しかし、従来の単結晶基板上に酸化物誘電体薄膜を直接形成する方法では、得られる酸化物誘電体薄膜の結晶性及びその配向性は必ずしも十分なものではなかった。例えば、前記特開平5-281500号公報によれば、サファイア(001)面単結晶基板上に形成された(001)軸配向を伴った $\text{LiNbO}_3$ 薄膜の結晶性に関して、その(006)面のCu-K $\alpha$ 線のK線回折ピークの半値幅は2.70度であり、半値幅がかなり広いことが分かる。

【0008】 このように、X線回折ピークの半値幅が広いことは、結晶軸の方向のばらつきが大きいことを示しており、例えば誘電特性のように結晶軸異方性を持つ特性を利用する場合には、結晶軸のばらつきによりその特性が緩和されるので、必ずしも充分な成果が得られない結果となる。

【0009】 更に、酸化物誘電体薄膜の結晶性及び配向性を向上させるためには、従来からサファイア等の高価な単結晶基板を使用することが多く、このため酸化物誘電体薄膜の形成に要するコストのうち、単結晶基板の材料費が占める割合が非常に高かった。

【0010】 又、従来から金属化合物膜を成膜する場合に通常使用されている気相合成法を用いて酸化物誘電体薄膜を形成することも可能であるが、気相合成法では組成の制御が困難であるため広い範囲で良好な特性を持つ薄膜の形成は困難であり、使用する成膜装置も複雑であるためコスト高になる欠点があった。

【0011】 本発明は、かかる従来の事情に鑑み、安価な単結晶基板を使用し、その単結晶基板上に設けた結晶性及び配向性の良好な酸化物誘電体薄膜を提供すること、並びにその酸化物誘電体薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するた

め、本発明においては、単結晶基板と酸化物誘電体薄膜との間に金属化合物の中間層を形成することにより、安価な単結晶基板を使用して、前記中間層の上に結晶性及び配向性に優れた酸化物誘電体薄膜を形成することができる。

【0013】即ち、本発明が提供する酸化物誘電体薄膜は、配向性を有する金属化合物の中間層を備えた単結晶基板の該中間層上に形成された配向性を有する酸化物誘電体薄膜である。

【0014】又、本発明の酸化物誘電体薄膜は、単結晶基板上に配向性を有する金属化合物の中間層を形成した後、その中間層上に酸化物誘電体薄膜を形成することを特徴とする方法により製造することができる。特に、中間層及び／又は酸化物誘電体薄膜の形成方法としてゾルゲル法を採用することにより、結晶性及び配向性に優れた酸化物誘電体薄膜を一層安価に製造することができる。

#### 【0015】

【作用】一般に、目的とする酸化物誘電体と類似した結晶構造を持つ単結晶基板上に酸化物誘電体薄膜を形成することにより、界面における元素間の結合を利用して、酸化物誘電体の構成元素の配列を単結晶基板の元素配列に拘束させ、単結晶基板の結晶構造を酸化物誘電体薄膜の結晶構造に反映させることができる。

【0016】ところが、ケイ素のように安価な単結晶基板は一般的に単純な結晶構造をしているのに対して、酸化物誘電体は複雑な結晶構造を持っている。このように結晶構造が大きく異なるため、安価な単結晶基板の上に結晶性及び配向性の良好な酸化物誘電体薄膜を形成することは困難であった。

【0017】そこで、本発明においては、単純な結晶構造を持つ単結晶基板と複雑な結晶構造を持つ酸化物誘電体の間に、両者の結晶構造を仲立ちすることができるような結晶構造を持つ金属化合物の中間層を設けることによって、安価な単結晶基板上に中間層を介して結晶性及び配向性の良好な酸化物誘電体薄膜を形成することを可能にした。

【0018】これにより、安価な単結晶基板上にも、結晶性及び配向性の良好な酸化物誘電体薄膜を形成することができ、誘電特性のように結晶軸異方性を持つ特性を利用する場合にも、その結晶軸のばらつきにより特性が緩和されることを防ぐことができる。特に、酸化物誘電体薄膜の配向性が1軸だけでなく、全ての結晶軸で配向して単結晶になっている場合にその効果が大きい。

【0019】本発明に用いられる単結晶基板としては、ケイ素、サファイア、水晶、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられるが、中でも特に安価な単結晶基板としてケイ素が最も好ましい。

【0020】中間層を形成する金属化合物としては、窒化アルミニウム、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、

イットリア、チタン酸ストロンチウム、スピネル、イットリア安定化ジルコニア等を挙げることができる。又、中間層は、上記の金属化合物のうちの1種からなる単層であるか、又はこれらの単層を複数積層した複数層から構成されていても良い。

【0021】中間層の厚さは、金属化合物の結晶構造が十分に形成され得る膜厚が必要であり、かといって膜厚が厚すぎると界面が粗くなることがあるので避けるべきである。具体的には、中間層を構成する各単層の厚さが10 nm以上、好ましくは10~500 nmの範囲にあることが好ましい。

【0022】又、この中間層上に形成することができる酸化物誘電体は、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、ホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>BeO<sub>3</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、PbZrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>等であり、殆ど全ての酸化物誘電体の薄膜を形成することができる。

【0023】本発明において、中間層及び酸化物誘電体薄膜の形成方法としては、ゾルゲル法や気相合成法等の公知の方法を用いることが可能である。なかでもゾルゲル法は、組成制御が容易である、成膜装置が簡単である、大面積の成膜ができる、低温合成が可能である、付形性が大きい等の利点を持つ方法であるため、特に好ましい。

【0024】ゾルゲル法とは、目的とする化合物を構成する金属元素を含む金属有機化合物や金属無機化合物の原料に、必要に応じて解離剤、安定化剤等を添加して溶液とし、この溶液をスピントートやディップコート等の方法により基板上に塗布し、溶液中で加水分解等の反応により金属元素を含む分子が重結合したゲル状態を経て、加熱処理等によりゲルの固化、緻密化、結晶化を行い、目的とする金属化合物の薄膜を形成する方法である。

【0025】本発明における中間層及び酸化物誘電体薄膜をゾルゲル法で形成する場合、原料として用いる金属有機化合物としては、例えば、LiOCH<sub>3</sub>、LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Nb(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、Zr(OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Sr(OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>等の金属アルコキシド、Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Y(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>3</sub>等の金属有機酸塩、Zn(COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等の金属アセチルアセトネートがある。

【0026】又、同じくゾルゲル法の原料となる金属無機化合物としては、例えば、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等の無機酸塩、ZrOCl<sub>4</sub>やAlOCl等のオキシ塩化物、TiCl<sub>4</sub>等の塩化物を用いることができる。

#### 【0027】

#### 【実施例】

#### 実施例1

50 単結晶基板としてケイ素(111) 単結晶基板を使用

し、このケイ素単結晶基板の前処理としてアセトンで超音波洗浄した後、順番に純水、0.1重量%フッ酸、及び純水で洗浄した。

【0028】前処理したケイ素単結晶基板をチャンバー内にセットし、 $1 \times 10^{-7}$  Torrまで真空引きを行った後、基板を1150°Cに加熱した。その後、この基板温度を保ったまま窒素を2.5mTorr及びアルゴンを2.5mTorrの分圧で導入し、A1ターゲットをRFプラズマ(RFパワー400W)で3分間スパッタし、基板上にA1N膜を形成した。

【0029】引き続いて、チャンバー内を再度 $1 \times 10^{-7}$  Torrまで排気した後、基板を1250°Cに加熱し、酸素を10mTorr及びアルゴンを40mTorrの分圧で導入し、A1ターゲットをRFプラズマ(RFパワー100W)で15分間スパッタし、基板上にA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>膜を形成した。得られた中間層の厚さはA1N膜が30nm及びA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>膜が25nmであり、面方位はA1N膜及びA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>膜共に強い(001)配向を示した。

【0030】ソルゲル法による前駆体溶液は以下の手順で作製した。まず、ニオブエトキシドとリチウムエトキシドの各エタノール溶液(共に濃度0.05モル/1)を混合し、78.5°Cで24時間還流し、更に水を0.05モル/1加えて24時間還流した後、0.5モル/1まで濃縮したものを前駆体溶液とした。

【0031】前記のごとく中間層を形成した単結晶基板、即ちA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>(001)/A1N(001)/Si(111)基板を、アセトンで超音波洗浄した後、20体積%塩酸処理、純水洗浄、乾燥の順に前処理を行った。この基板上に上記ソルゲル法による前駆体溶液を2000rpmでスピンドルコートした後、酸素雰囲気中にて10°C/分で600°Cまで昇温し、600°Cに2時間保持することにより、厚さ100nmのニオブ酸リチウム薄膜を形成した。

【0032】得られたニオブ酸リチウム薄膜の結晶性をCu-K $\alpha$ 線で得られる各配向面におけるX線回折ピークの半値幅で評価したところ、ニオブ酸リチウム薄膜は(001)軸配向をしており、(006)面のX線回折ピークの半値幅は1.2度であった。

【0033】更に、ニオブ酸リチウム薄膜の配向面内における結晶軸配向性を調べるため、配向面(001)から傾いた(018)面によるX線回折ピーク強度を(001)軸回りの回転により測定した結果、120度の回転毎に(018)面の回折ピークが観測された。このことから、ニオブ酸リチウム薄膜は単結晶になっていることが確認できた。

#### 【0034】比較例

比較のため、ケイ素(100)単結晶基板及びケイ素(111)単結晶基板を使用し、前処理としてアセトンで超音波洗浄した後、順番に純水、0.1重量%フッ

酸、及び純水で洗浄した。これら各単結晶基板(中間層なし)上に、上記実施例1と同様のソルゲル法により、ニオブ酸リチウム薄膜を直接形成した。

【0035】その結果、中間層のない単結晶基板上に直接形成されたニオブ酸リチウム薄膜は、ケイ素(100)単結晶基板及びケイ素(111)単結晶基板のいずれの場合も、配向していなかった。

#### 【0036】実施例2

単結晶基板としてケイ素(100)単結晶基板を使用し、このケイ素単結晶基板の前処理としてアセトンで超音波洗浄した後、順番に純水、0.1重量%フッ酸、及び純水で洗浄した。

【0037】中間層としてマグネシア膜をソルゲル法により形成するため、マグネシアの前駆体溶液を以下の手順で作製した。マグネシウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液(濃度0.5モル/1)を作り、これにジエタノールアミンを0.5モル/1添加して2時間攪拌した後、水を1.5モル/1を加えて更に2時間攪拌したものを前駆体溶液とした。

【0038】上記の前処理したケイ素単結晶基板上に、マグネシアの前駆体溶液を2500rpmでスピンドルコートした後、酸素雰囲気中にて10°C/分で800°Cまで昇温し、800°Cで2時間保持した。得られたマグネシア膜は厚さ75nmであり、X線回折による評価の結果、面方位は強い(111)配向を示した。

【0039】次に、ソルゲル法によるニオブ酸リチウムの前駆体溶液は以下の手順で作製した。まず、ペンタエトキシニオブとエトキシリチウムの各エタノール溶液(共に濃度0.05モル/1)を混合し、78.5°Cで24時間還流し、更に水を0.05モル/1加えて24時間還流した後、0.5モル/1まで濃縮したものをニオブ酸リチウムの前駆体溶液とした。

【0040】前記のごとく中間層を形成した単結晶基板、即ちMgO(111)/Si(100)基板を、アセトンで超音波洗浄した後、20体積%塩酸処理、純水洗浄、乾燥の順に前処理を行った。この基板上に上記ソルゲル法によるニオブ酸リチウムの前駆体溶液を2000rpmでスピンドルコートした後、酸素雰囲気中にて10°C/分で600°Cまで昇温し、600°Cに2時間保持することにより、厚さ110nmのニオブ酸リチウム薄膜を形成した。

【0041】得られたニオブ酸リチウム薄膜の結晶性をCu-K $\alpha$ 線で得られる各配向面におけるX線回折ピークの半値幅で評価したところ、ニオブ酸リチウム薄膜は(001)軸配向をしており、(006)面のX線回折ピークの半値幅は1.9度であった。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、安価な単結晶基板を使用しても、その単結晶基板上に中間層を設けることにより、従来よりも配向性に優れ、結晶性の良好な酸化物誘

電体薄膜を安価に製造し、提供することができる。